

**Abstract of Patent Publication (examined) No. 08-9704**

Publication of examined Japanese application number: 08-9704

Date of publication of application: 31.1.1996(January 31, 1996)

Application number: 61-290572

Date of filing: 8.12.1986(December 8, 1986)

Title of the invention: Pastel-like water-based pigment ink composition

Applicant: DAINICHI COLOR & CHEMICALS MFG CO., LTD.

Inventor: TORU HOSODA, AKIO YOSHIDA, NAOYUKI SAKAI

**Abstract:**

**PROBLEMS TO BE SOLVED:** To provide a pastel-like water-based pigment ink composition which has a high hiding power, decentralized stabilization, and excellent pastel tones even with the small amount of a white inorganic pigment contained therein.

**MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS:** A pastel-like water-based pigment ink composition for a sign pen or a fiber pen which is characterized by adding white resin particles to the water-based pigment ink composition comprising of a color pigment, a white inorganic pigment, a dispersant, and an aqueous medium. The content of the color pigment is preferably 0.5 to 30% by weight with respect to the total amount of the water-based ink composition. It is preferable to use titanium oxide pigment as the white inorganic pigment. Its preferred usage is in the range of about 10 to 500 parts by weight per 100 parts by weight of the color pigment. The resin particles are insoluble to the aqueous medium and do not form any films. Its particle diameter is 0.1 to 1.0  $\mu\text{m}$  and the refractive index thereof is in the range of 1.4 to 1.6. They are white resin particles with comparatively uniform size of particle diameters and generally described as plastic pigments.

This is English translation of ABSTRACT OF JAPANESE PATENT PUBLICATION  
(examined) No. 08-9704 translated by Yukiko Naka.

DATE: September 22, 2005

FAÇADE ESAKA BLDG. 23-43, ESAKACHO 1CHOME, SUITA, OSAKA, JAPAN

A handwritten signature in cursive script, reading "Yukiko Naka". The ink is dark and the signature is fluid, with the first and last names clearly distinguishable.

Yukiko Naka

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-9704

(24) (44) 公告日 平成 8 年 (1996) 1 月 31 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C O 9 D 11/16

発明の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願昭61-290572

(22) 出願日 昭和61年(1986)12月 8 日

(65) 公開番号 特開昭63-145380

(43) 公開日 昭和63年(1988) 6 月 17 日

審判番号 平5-17963

(71) 出願人 999999999

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号

(72) 発明者 細田 徹

埼玉県越谷市千間台西 1 - 21 - 10

(72) 発明者 ▲吉▼田 明男

埼玉県大宮市日進町 1 - 217 - 10

(72) 発明者 坂井 尚之

埼玉県川口市芝 1 - 17 - 12

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝廣

審判の合議体

審判長 鳴井 義夫

審判官 近藤 兼敏

審判官 沼辺 征一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パステル調水性顔料インキ組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有彩色顔料、白色無機顔料、分散剤および水性媒体からなる水性顔料インキ組成物に、更に白色樹脂粒子を含有させたことを特徴とするサインペンまたはフェルトペン用のパステル調水性顔料インキ組成物。

【請求項 2】 白色樹脂粒子の粒子径が、0.1~1.0 $\mu$ mである特許請求の範囲第(1)項に記載のパステル調水性顔料インキ組成物。

【請求項 3】 白色樹脂粒子の屈折率が、1.4~1.6である特許請求の範囲第(1)項に記載のパステル調水性顔料インキ組成物。

【請求項 4】 有彩色顔料が、有機顔料である特許請求の範囲第(1)項に記載のパステル調水性顔料インキ組成物。

【請求項 5】 更に水溶性樹脂を含有する特許請求の範囲

2

第(1)項に記載のパステル調水性顔料インキ組成物。

【請求項 6】 白色無機顔料が、酸化チタン顔料である特許請求の範囲第(1)項に記載のパステル調水性顔料インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

(発明の属する技術分野)

本発明はパステル調水性顔料インキ組成物に関し、更に詳しく云えば、有彩色顔料、白色無機顔料、分散剤および水性媒体からなる水性顔料インキ組成物に、更に上記水性媒体に不溶性の白色樹脂粒子を含有させることにより、パステル調の筆記画像を与えるサインペンまたはフェルトペン用のパステル調水性顔料インキ組成物に関する。

(従来技術)

従来、水性のサインペン、プラスチックペン、ボール

ペン、フェルトペン、万年筆、毛筆、製図用ドローイングペン用等の水性インキには、色素成分として主に水溶性の染料が使用されている。しかし、これらの染料水性インキによる筆記画像は、耐水性、耐光性等の物性が劣るという欠陥を有するため、それらの物性の優れた顔料を水性インキの色素成分として使用する試みがなされ、例えば、特公昭55-35434号公報に記載の如く、多くの提案がなされている。

(発明が解決しようとする課題)

水性顔料インキは、染料水性インキに比較し、耐光性、耐水性等に関してはその優位性が認められているが、このような顔料水性インキの場合に、筆記時の濃度を上げるために顔料濃度を上げようすると、インキの安定性が低下し、ペン先での目詰まり等を生じて使用不能となる問題があり、従って高濃度の水性顔料インキを得ることができない。

また、筆記文字の隠蔽力を上昇させたり、文字をバステル調にするために、着色剤分野で通常使用されている高い隠蔽力の酸化チタン等の白色無機顔料を併用すると、これらの白色無機顔料は有彩色の顔料に比べて高い比重を有するため、水性インキの貯蔵中あるいは使用中に白色無機顔料が分離沈降してハードケーキを作り、筆記具用の水性インキとして使用するうえで多くの問題があり、白色無機顔料の使用量が少ないと隠蔽力およびバステル調が低く、十分な隠蔽力やバステル調は付与できない。

係る観点から、本発明者等は上記要望に応えるべく鋭意研究の結果、白色無機顔料を含む水性顔料インキ組成物に、比重の小さい白色樹脂粒子を添加することにより、白色無機顔料が少量でも得られたインキ組成物が高い隠蔽力、分散安定性および優れたバステル調を有し、上記の要望に十分応え得るものであることを知見し本発明を完成した。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、有彩色顔料、白色無機顔料、分散剤および水性媒体からなる水性顔料インキ組成物に、更に白色樹脂粒子を含有させたことを特徴とするサインペンまたはフェルトペン用のバステル調水性顔料インキ組成物である。

(発明の実施の形態)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明で使用する有彩色顔料は、従来公知の有機顔料が好ましく使用でき、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ・チオインジゴ系、ベリノン・ベリレン系、イソインドレノン系、アゾーメチンアゾ系等が挙げられ、また、蛍光染料等により着色した樹脂粒子等の蛍光プラスチックビグメントも好ましく使用できる。また、有彩色顔料は無機の顔料でもよい。

これらの有彩色顔料は粉末状でも濾過ケーキの水性ペースト状でも使用されるが、分散のし易さからは水性ペーストを使用することが好ましい。

水性インキ組成物中の顔料の含有量は、筆記画像が十分に識別される濃さであることが必要であり、特に規定されるものではないが、好ましくは組成物全量中で0.5～30重量%を占める量である。

本発明で使用する白色無機顔料は、従来公知のいずれの白色無機顔料でもよいが、特に好ましいものは酸化チタン顔料である。該白色無機顔料の使用量が多すぎると、水性インキの安定性や吐出性に問題が生じ、また、少なすぎると水性インキのバステル調が不十分となるので、好ましい範囲は前記有彩色顔料100重量部あたり約10～500重量部の範囲である。

本発明で使用する分散剤としては、従来公知の顔料の分散剤がいずれも使用できるが、特に好ましいものはポリマー分散剤であり、このようなポリマー分散剤の中では、親水性部分と親油性部分とからなるポリマー分散剤が特に好適である。

このようなポリマー分散剤は、構造的に大別して縮合系重合体および付加重合体に分けられ、既存のものがいずれも使用可能であり、好ましいものとして、縮合系のは、例えば、特開昭60-26070号公報に記載のポリエステル系分散剤があり、また、付加重合体の分散剤としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基を有するモノマーの付加重合体が挙げられる。

特に好ましいものは付加重合体系分散剤であり、これらの分散剤は親油性部分を形成するモノマーと親水性部分を形成するモノマーから得られる。

上記の如き付加重合性ポリマー分散剤は、親水性および親油性のモノマーを適当な割合で混合し、従来公知の混合重合方法、例えば、溶液重合方法、懸濁重合方法、乳化重合方法等、いずれの重合方法によっても得ることができる。必要に応じて重合調節剤等の公知の添加剤も使用することができる。その際に使用する重合媒体は、インキの水性媒体として使用し得る水または親水性溶媒であれば、そのまま得られた重合液をインキの媒体として使用することもできるし、また、重合体を溶液から分離した後、適当な媒体に再度溶解させて使用することもできる。

このようにして得られるポリマー分散剤は、特にその分子量によって規定されるものではないが、1,000～100,000の範囲の分子量を有するものが、溶液中の重合体含有率、溶液粘度およびそれを使用した水性顔料インキ組成物の粘度等の性質、記録物の堅牢性等の品質等から好ましいものである。

本発明の水性顔料インキ組成物における上記の分散剤の使用量は、顔料の種類および夫々の銘柄によって顔料の性質が異なるものであるため、一概に規定し得るものではないが、顔料100重量部に対して約3～300重量部、

好ましくは約5〜100重量部の割合である。

また、本発明の水性顔料インキ組成物を構成する水性媒体は、親水性有機溶媒の水溶液が使用される。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等を水100重量部に対して5〜200重量部の比率で混和および溶解した水溶液が好ましい。

本発明で使用する白色樹脂粒子とは、前記水性インキ媒体に不溶性であり且つ被膜を形成せず、その粒子径が0.1〜1.0 $\mu$ mで、屈折率が1.4〜1.6の範囲にあって、比較的粒子系の揃った白色の樹脂粒子であり、一般にプラスチックビグメントと称されている。

このような白色樹脂粒子としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ベンゾグアナミン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和単量体をエマルジョン重合や懸濁重合して得られたもの等が挙げられる。

本発明における白色樹脂粒子は、その屈折率と粒子径により光を拡散して白色に見えるものでなければならず、従って前記白色樹脂粒子の粒子径は0.1〜1.0 $\mu$ mで且つ屈折率は1.4〜1.6の範囲にある必要がある。

しかして、各白色樹脂粒子の最高光拡散値（最も白く見える範囲）と粒子径は密接に関連する。例えば、ポリスチレン粒子の最高光拡散値を示す粒子径範囲は0.4〜0.6 $\mu$ mの範囲であり、同様にポリメチルメタクリレート粒子は0.6〜0.9 $\mu$ mの範囲であり、ポリ塩化ビニル粒子は0.5〜0.7の範囲である。

以上の如く単独では白く見える樹脂粒子を上記の如き有彩色顔料および白色無機顔料を含有する水性顔料インキ中に添加することにより、白色無機顔料が少量であっても、得られる水性インキは高い隠蔽力を保持したまま、分散安定性に優れ、更に水性インキは光反射率の非常に高い有彩色のバステルカラー調となり、従って該インキにより形成される文字や画像が高い隠蔽力を有して且つ著しいバステル調になるものである。

勿論、一般の水性インキや塗料の隠蔽力およびバステル調は、従来公知の酸化チタン等の白色無機顔料を水性インキや塗料中に添加することによって得られるが、高い隠蔽力および優れたバステル調を与えるためには、有彩色顔料に対して比較的多量の白色無機顔料の添加、例えば、有彩色顔料100重量部あたり約100〜2,000重量部の白色無機顔料の添加が要求される。

しかしながら、筆記具用の水性顔料インキの場合には、このように多量の白色無機顔料を添加したものは、すでに述べたように、水性インキ自体が筆記具用と

しては使用不能になるものである。

これに対して本発明では、上記の如き白色樹脂粒子を添加することによって、使用する白色無機顔料の使用量を比較的少なくすることができ、顔料の分散安定性を向上させて、白色無機顔料が水性インキ中で有彩色顔料と分離することがなく、安定な分散状態が保持でき、優れたバステル調の筆記具用水性インキとして十分な分散安定性を保持し得るものである。

本発明の水性インキ組成物中における前記白色樹脂粒子の含有量は、少な過ぎると十分な分散安定性とバステル調が得られず、一方、多過ぎると得られる画像が白っぽくなりすぎるので、好ましい範囲は水性インキ中で3〜30重量%を占める割合である。

本発明においては、水性インキ中の白色樹脂粒子のバインダーとして、前記のポリマー分散剤がそのまま使用できるが、ポリマー分散剤のみではバインダーとして不足し、筆記物の耐摩擦性等が十分でない場合は、更に必要に応じて、他の水溶性樹脂を添加することもできる。

このような水溶性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、マレイン化油、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキド樹脂、マレイン化石油樹脂、マレイン化ロジンエステル、ポリビニルピロリドン等のアルカリ金属、アンモニア、アミン塩等が好ましく、水性インキの粘度を過度に上昇させない範囲の量で使用する。

更に、従来公知の添加剤、保湿剤、防錆剤、防腐剤、分散剤、潤滑剤等は必要に応じて添加される。

本発明のバステル調水性顔料インキ組成物は、上記の構成成分および配合からなり、その製造方法は各種の方法が採用できる。例えば、上記の各成分を配合し、これをボールミル、ホモミキサー、サンドグライNDER、スビードラインミル、ロールミル等の従来公知の分散機により混合摩擦する方法、あるいは予め顔料分散体と白色樹脂粒子の分散体を別々に調製して両者を適当な比率で混合する方法等が代表的である。

（実施例）

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、文中、部または%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

#### 40 実施例1

水溶性ポリマー分散剤の50%溶液（メチルメタクリレート30部、ヒドロキシエチルメタクリレート20部、ブチルアクリレート20部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート15部およびメタクリル酸15部からなるコポリマーのイソプロピルアルコール50部およびブチルカルビトール50部中の溶液）、6部に、アゾ系黄色顔料8部、酸化チタン顔料2部、水55部、ジエタノールアミン2.0部およびポリスチレン系プラスチックビグメント（旭ダウ製、50%水分散液、粒子径0.5 $\mu$ m、屈折率1.59）20部を加え、ボールミルで約20時間分散し、顔料濃度が7.5

%になるようにエタノール10部、ブチルセロソルブ10部、水27部および尿素10部を加え、更に30分間分散させ、黄色の顔料分散液を得た。

次に、この顔料分散液を超遠心分離機にかけ、分散不良の粗大粒子を除き、均一な黄色水性顔料インキを得た。得られた黄色水性インキの粘度は14.7センチボイズであった。これをサインペンにセットして筆記性をテストしたところ、白色樹脂粒子未添加のものと比べ、著しく優れた分散安定性、隠蔽力および著しいバステル調の黄色を呈し、書き味も滑らかであった。

#### 実施例2

水溶性ポリマー分散剤の50%溶液（エチルメタクリレート12.5部、ブチルメタクリレート15部、スチレン15部およびメタクリル酸7.5部からなるコポリマーのブチルセロソルブ35部およびブチルカルビトール15部中の溶液）5部に、フタロシアニン青色顔料5部、酸化チタン顔料5部、水45部、水酸化カリウム0.3部およびポリメチルメタクリレート白色樹脂粒子（綜研化学製、MP-1000、屈折率1.49）20部を加え、ペイントシェーカーで20時間分散し、ブタノール10部、エチレングリコール18部および水83部を加え、更に30分間分散させ、青色の水性顔料分散液を得た。

次に、この顔料分散液を超遠心分離機にかけ、分散不良の粗大粒子を除き、更に防錆剤としてベンゾトリアゾール10%エチレングリコール溶液1.0部を添加し、均一分散したバステル調青色水性インキを得た。得られた青色水性インキの粘度は7.7センチボイズであった。この水性インキをフェルトペンに組み入れ筆記テストをしたところ、白色樹脂粒子未添加のものと比べて著しく優れた分散安定性、隠蔽力および著しくバステル調の高い青色画像が形成された。

#### 実施例3

脱水ヒマシ油脂肪酸の高度マレイン化油およびビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物との縮合エステル化物（特開昭60-26070号公報参照）6部（固形分50%のジエタノールアミン水溶液）に、ジエタノールアミン3.3部、エチレングリコール2.0部、エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩3.0部、水20部および不溶性赤色アゾ顔料14部および酸化チタン顔料6部を加え、ボールミルで約20時間分散し、顔料濃度が10%になるよう

\* にエチレングリコール21.0部、水9.7部および尿素5部を加え、更に30分間分散させ、赤色の水性顔料分散液を得た。

次に、この顔料分散液を超遠心分離機にかけ、分散不良の粗大粒子を除き、エポキシ白色樹脂粒子（東レ製、トレパールBP-B3000、粒子径0.5 $\mu$ m、屈折率1.5、30%水分散液）80部を添加し、均一なバステル調赤色水性インキを得た。得られた赤色水性インキの粘度は12.5センチボイズであった。これをサインペンにセットして筆記性をテストしたところ、白色樹脂粒子未添加のものと比べ、著しく優れた分散安定性、隠蔽力および著しくバステル調に優れた線像が得られた。

#### 実施例4

実施例3におけるアゾ顔料に代えて、蛍光ピンク顔料（SP-17、シンロイヒ製、固形分50%水分散液）80部を使用したことを除き、他は実施例3と同様にして均一なバステル調蛍光ピンク水性インキを得た。得られた蛍光ピンク水性インキの粘度は10.8センチボイズであった。これをフェルトペンにセットしてその筆記性をテストしたところ、白色樹脂粒子未添加のものと比べて著しく優れた分散安定性、隠蔽力および著しくバステル調に優れた線像が得られた。

#### （発明の効果）

以上の如くして得られた本発明のサインペンまたはフェルトペン用のバステル調水性顔料インキ組成物は、白色無機顔料を含有するにも係らず、長期間貯蔵および保存しても、また、輸送や陳列等のような条件下においても品質が安定であり、顔料粒子や白色樹脂粒子が凝集したり沈降したりする現象は全く認められない。

従って、サインペンまたはフェルトペンの筆記具用の水性インキとして安定に使用され、非常に優れた隠蔽力とバステル調の文字や画像を与えることができる。

また、それらの容器中やペン先部分で顔料や白色樹脂粒子が凝集したり目詰まりを生じることなく、良好な筆記が可能であり、更に低揮発性～不揮発性の親水性有機溶剤を含有しているものは、ペン先の乾燥による目詰まりも生じない理想的な水性インキであると云える。

更に用いている色素が従来の染料と異なり水不溶性の顔料であるので、長期間の露光によっても全く褪色せず、筆記後水に濡れてもしみ等を全く生じない。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭61-60768 (J P, A)  
 特開 昭59-89343 (J P, A)  
 特公 昭55-35434 (J P, B2)